

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
25 January 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/05366 A1

- (51) International Patent Classification⁷: A61K 7/42
- (21) International Application Number: PCT/US00/19459
- (22) International Filing Date: 14 July 2000 (14.07.2000)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/144,264 15 July 1999 (15.07.1999) US
- (71) Applicant: PLAYTEX PRODUCTS, INC. [US/US]; 300
Nyala Farms Road, Westport, CT 06880 (US).
- (72) Inventors: RUSSO, Thomas; 27 Woodside Avenue, New-
ton, NJ 07860 (US). HOURIHAN, Joseph; 28 Woodlawn
Terrace, Cedar Grove, NJ 07009 (US). SANOGUEIRA,
James; 4 Kimmissy Court, Suffern, NY 10901 (US).
- (74) Agent: RUGGIERO, Charles, N., J.; Ohlandt, Greeley,
Ruggiero & Perle, L.L.P., 9th floor, One Landmark Square,
Stamford, CT 06901-2682 (US).
- (81) Designated States (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— With international search report.
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 01/05366 A1

(54) Title: SUNSCREEN AEROSOL COMPOSITION

(57) Abstract: The present invention is a sunscreen composition in the form of an aerosol that foams. The composition contains a sunscreen agent, an emulsifier, a foam builder/stabilizer, a counterion, and a propellant. In addition, the ratio of the foam builder/stabilizer to counterion is about 1:4 to about 5:1.2 to ensure the foam quality and integrity.

SUNSCREEN AEROSOL COMPOSITION

BACKGROUND OF THE INVENTION

I. Field of the Invention

5 The present invention relates to sunscreens. More particularly, the present invention relates to sunscreen compositions dispensed in the form of an aerosol product that foams.

II. Description of the Prior Art

10 Sunscreens are applied to the skin to protect the skin from the sun's ultraviolet rays that can lead to erythema, a reddening of the skin also known as sunburn. Sunlight or ultraviolet radiation in the UV-B range has a wavelength of 290nm to 320nm and is known to be the primary cause of sunburn. Ultraviolet rays at a wavelength of 320nm to 400nm,
15 known as UV-A radiation, produces tanning of the skin. However, in the process of doing so, the UV-A rays can damage or harm the skin.

 Besides the immediate malady of sunburn, excessive sunlight exposure can lead to skin disorders. For instance, prolonged and constant
20 exposure to the sun may lead to actinic keratoses and carcinomas. Another long-term effect is premature aging of the skin. This condition is characterized by skin that is wrinkled, cracked and has lost its elasticity.

 As stated above, sunscreens are typically formulated with the goal of
25 inhibiting skin damage from the sun's rays. The sunscreen composition filters or blocks the harmful UV-A and UV-B rays that can damage and harm the skin. It is believed that sunscreen agents accomplish this by absorbing the UV-A and/or UV-B rays.

30 In general, sunscreen compositions are oil and water emulsions. In this system, the UV-absorbing compounds are typically incorporated into the oil phase.

Sunscreens may also include physical or inorganic metal oxides that block the sun's rays. Titanium dioxide and zinc oxide are commonly used for this purpose.

5 Consumers consider many factors when purchasing a sunscreen product. One of the most important considerations is the sun protection factor (SPF). This determines the amount of protection that the sunscreen composition provides over a given period of time. There are many to choose from and selection will be based upon the consumer's needs. The
10 consumer also gives consideration to the substantivity of the product, that is how durable is the product after applying it over the skin. This effects how often the composition will need to be applied when the consumer is out in the sun. A third consideration is product feel and how well the product spreads over the skin. Typically, consumers want a product that
15 feels smooth and silky and be applied in a smooth continuous film over the skin. Another factor is the shelf life of the product, which is determined by the chemical and physical stability of the sunscreen composition. In addition, product form will also play a part since there is a variety of choices such as lotions, gels, creams, sprays, and aerosols that are available.
20 Form preference could ultimately determine whether the consumer decides to purchase the product.

The unique product forms can be appealing to many consumers who are looking for something different. Sunscreens that are made in the form
25 of an aerosol are not commonplace, particularly, aerosols that deliver the product as a foam.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide a sunscreen
30 composition that is dispensed as an aerosol product in the form of a foam.

It is also an object of the present invention to provide such a sunscreen composition that delivers superior foam quality.

It is another object of the present invention to provide such a sunscreen composition that is effective in protecting the skin against UV-A and UV-B rays.

- 5 It is still another object of the present invention to provide such a sunscreen composition that spreads uniformly over the skin.

To accomplish the foregoing objects and advantages, the present invention, in brief summary, is a sunscreen composition that is dispensed
10 as an aerosol product. The composition contains a sunscreen agent, an emulsifier, a foam builder/stabilizer, a counterion, and a propellant. In a preferred embodiment, the sunscreen composition also contains an emollient, a humectant, a preservative/antioxidant, and water.

- 15 Furthermore, the ratio of the foam builder/stabilizer to counterion must be about 1:4 to about 5:1.2. More preferably, the ratio is about 1:1 to about 5:1.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

- 20 The present invention is a sunscreen composition in the form of an aerosol comprising a sunscreen agent, an emulsifier, a foam builder/stabilizer, a counterion, and a propellant.

Sunscreen agents

- 25 The sunscreen agents that can be used in the present invention must be capable of absorbing or blocking the harmful effects of ultraviolet radiation. In addition, they must be non-toxic and non-irritating when applied to the skin. Suitable sunscreen agents include, for example, para-aminobenzoic acid (PABA), benzophenone-1, benzophenone-2,
30 benzophenone-3, benzophenone-4, benzophenone-6, benzophenone-8, benzophenone-12, methoxycinnamate, ethyl dihydroxypropyl-PABA, glyceryl PABA, homosalate, methyl anthranilate, octocrylene, octyl dimethyl PABA, octyl methoxycinnamate, octyl salicylate, PABA, 2-phenylbenzimidazole-5-sulphonic acid, triethanolamine salicylate, 3-(4-

methylbenzylidene)-camphor, red petrolatum, and mixtures thereof. The preferred sunscreen agents are octyl methoxycinnamate, octyl salicylate, benzophenone-3, and mixtures thereof.

5 The sunscreen agents may be present in an amount about 1 wt.% to about 40 wt.% of the total weight of the composition of the present invention. The total amount of sunscreen agents in the composition will depend upon the sun protection factor (SPF) desired. Normally, the higher the SPF, the greater the total amount of sunscreen agents. Preferably, the
10 sunscreen agents are included at about 4 wt.% to about 30 wt.%.

Emulsifiers

 An emulsifier is an essential component of the present invention. An emulsifier enables two or more immiscible liquids to be combined
15 homogeneously, while increasing the viscosity of the composition. Moreover, the emulsifier acts to stabilize the composition. Emulsifiers that may be used in the present invention include sorbitan oleate, sorbitan sesquioleate, sorbitan isostearate, sorbitan trioleate, polyglyceryl-3-diisostearate, polyglycerol esters of oleic/isostearic acid, polyglyceryl-6
20 hexaricinolate, polyglyceryl-4-oleate, polyglyceryl-4 oleate/PEG-8 propylene glycol cocoate, oleamide DEA, sodium glyceryl oleate phosphate, hydrogenated vegetable glycerides phosphate and mixtures thereof.

25 Furthermore, one or more synthetic polymers may be used as an emulsifier. For example, PVP Eicosene copolymer, acrylates/C₁₀-C₃₀ alkyl acrylate crosspolymer, acrylates/steareth-20 methacrylate copolymer, PEG-22/dodecyl glycol copolymer, PEG-45/dodecyl glycol copolymer, and mixtures thereof.

30

 The preferred emulsifiers are PVP Eicosene copolymer, acrylates/C₁₀-C₃₀ alkyl acrylate crosspolymer, PEG-20 sorbitan isostearate, sorbitan isostearate, and mixtures thereof.

The one or more emulsifiers are present in a total amount about 0.01 wt.% to about 15 wt.% of the total weight of the composition of the present invention. Preferably, about 0.1 wt.% to about 3 wt.% of emulsifiers are used.

5

Foam Builder/Stabilizer

The composition of the present invention must include a foam builder/stabilizer. The preferred foam builder/stabilizer is cetyl phosphate, DEA cetyl phosphate, TEA myristate, TEA stearate, magnesium stearate, sodium stearate, potassium laurate, potassium ricinoleate, sodium cocoate, sodium tallowate, potassium castorate, sodium oleate, and mixtures thereof. The foam builder/stabilizer in an amount about 0.1 wt.% to about 5 wt.% must be added to the composition of the present invention. Preferably, the foam builder/stabilizer is present in an amount about 0.1 wt.% to about 3 wt.%.

15

Counterions

Counterions are in the composition of the present invention to neutralize components such as an emulsifier and a foam builders/stabilizer. Sodium hydroxide, potassium hydroxide, diethanolamine, triethanolamine, aminomethyl propanol, trisodium ethylenediaminetetraacetic acid, and mixtures thereof, are examples of suitable counterions used in the present invention. The preferred counterion is triethanolamine.

20

Counterion is present in an amount about 0.01 wt.% to about 8 wt.% in the composition of the present invention. Preferably, counterion is present in an amount about 1 wt.% to about 5 wt.%.

25

A critical feature of the present invention is the ratio of the foam builder/stabilizer to counterion. To ensure superior foam quality and integrity, the ratio must be about 1:4 to about 5:1.2. Preferably, the ratio is about 1:1 to about 5:1.

30

Propellant

The propellant must be capable of producing a sufficient pressure for expelling the composition from an aerosol container. Furthermore, the propellant must be non-irritating, non-toxic and compatible with the ingredients used in the composition. Suitable propellants are butane, isobutane, propane, dimethyl ether, dichlorodifluoromethane, tetrafluoromethane, dichlorotetrafluoroethane, chlorodifluoromethane, chlorodifluoroethane, difluoroethane, and mixtures thereof. The preferred propellant of the present invention is a blend of isobutane and propane, commonly known as A-46 propellant. Propellant is present in the range about 3 wt.% to about 15 wt.% of the present invention. Preferably, the propellant is about 5 wt.% to about 9 wt.%.

Water

The composition of the present invention optionally can have water. Water can be present in an amount up to about 80 wt.%, preferably, from 30 wt.% to 70 wt.% of water.

Emollients

The present composition may additionally contain one or more emollients. An emollient provides a softening or soothing effect on the skin surface and is generally considered safe for topical use. Emollients also help control the rate of evaporation and the tackiness of the composition. Preferred emollients include mineral oil, lanolin oil, coconut oil, cocoa butter, olive oil, aloe extracts, jojoba oils, castor oil, fatty acids such as oleic and stearic, fatty alcohols such as cetyl and hexadecyl (ENJAY), diisopropyl adipate, hydroxybenzoate esters, benzoic acid esters of C₉-C₁₅ alcohols, isononyl iso-nonanoate, alkanes such as mineral oil, silicones such as dimethyl polysiloxane, ethers such as polyoxypropylene butyl ethers and polyoxypropylene cetyl ethers, and C₁₂-C₁₅ alkyl benzoates, and mixtures thereof. The most preferred emollients are hydroxybenzoate esters, aloe vera, C₁₂-C₁₅ alkyl benzoates, and mixtures thereof.

Emollient is present in an amount about 1 wt.% to about 20 wt.% of the total weight of the composition. The preferred amount of emollient is

about 2 wt.% to about 15 wt.%, and most preferably about 4 wt.% to about 10 wt.%.

Humectants

5 A moistening agent, such as a humectant, may be incorporated into the present invention. Suitable humectants include glycerin, polyethylene glycol, polypropylene glycol, sorbitol, PEG-4, and mixtures thereof.

One or more humectants are optionally present at about 0.5 wt.% to
10 about 8 wt.% in the present invention. Preferably, about 1 wt.% to about 5 wt.% of humectants may be used.

Titanium dioxide

Optionally, titanium dioxide may be added to the composition of the
15 present invention. This material is generally considered safe for topical use since it is physiologically inert and has a low degree of irritation and toxicity. It functions by reflecting and absorbing sunlight. In the present invention, the titanium dioxide is suspended throughout the composition.

20 The composition of the present invention may have about 0.5 wt.% to about 10 wt.% of titanium dioxide. Preferably, there is present about 1 wt.% to about 3 wt.% titanium dioxide.

Preservatives/Antioxidants

25 Optionally, preservatives/antioxidants may be in the present composition. Diazolidinyl urea, iodopropynyl butylcarbamate, vitamin E, vitamin E acetate, vitamin C, butylated hydroxytoluene, methylparaben, and mixtures thereof may be a preservative/antioxidant in the present composition.

30

One or more preservatives/antioxidants may be present in an amount about 0.01 wt.% to about 2 wt.% of the total weight of the present invention. Preferably, one or more preservatives/antioxidants are present in an amount about 0.1 wt.% to about 1 wt.%.

Rheological Additives

The present invention may include a rheological additive, such as magnesium aluminum silicate, hydroxypropyl cellulose, carbomer, cellulose, guar gum, xanthan gum, bentonite, acrylate copolymers, and mixtures thereof. The rheological additive assists in building the viscosity of the present invention.

The rheological additive may optionally be present at about 0.05 wt.% to about 5 wt.% in the composition of the present invention. Preferably, about 0.1 wt.% to about 2 wt.% of rheological additives are present in the present composition.

Optional Additives

The sunscreen composition of the present invention may also contain optional additives. For instance, a fragrance, colorant, plant extract, absorbent, waterproofing agent, and mixtures thereof may be included.

Process

The process used to manufacture the present invention must be capable of forming a homogeneous composition that can be sprayed or dispensed from an aerosol can.

Typically, aerosol products are made by filling a concentrate into a can and then filling the can with propellant under vacuum conditions.

The concentrate of the present invention may be prepared by using techniques and methods well known in the art. In general, ingredients are incorporated by mixing and applying heat if necessary, until the concentrate is uniform and homogeneous. If necessary, the concentrate may be homogenized to ensure homogeneity.

The concentrate is then placed in an aerosol can which is later filled with propellant.

Having thus described the present invention with particular reference
5 to preferred embodiments thereof, it will be apparent that various changes
and modifications may be made therein without departing from the spirit
and scope of the invention as defined in the appended claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A sunscreen composition comprising:
 - (a) a sunscreen agent;
 - 5 (b) an emulsifier;
 - (c) a foam builder/stabilizer;
 - (d) a counterion; and
 - (e) a propellant.
- 10 2. The composition of claim 1, wherein said ratio of foam builder/stabilizer to said counterion is about 1:4 to about 5:1.2.
3. The composition of claim 1, wherein said foam builder/stabilizer is selected from the group consisting of cetyl phosphate,
15 DEA cetyl phosphate, sodium stearate, potassium ricinoleate, sodium tallowate, and mixtures thereof.
4. The composition of claim 1, wherein said foam builder/stabilizer is about 0.1 wt.% to about 5 wt.% of the total weight of the
20 composition.
5. The composition of claim 1, wherein said counterion is selected from the group consisting of sodium hydroxide, potassium hydroxide, diethanolamine, triethanolamine, aminomethyl propanol,
25 trisodium ethylenediaminetetraacetic acid, and mixtures thereof.
6. The composition of claim 1, wherein said counterion is about 0.01 wt.% to about 8 wt.% of the total weight of the composition.
- 30 7. The composition of claim 1, wherein said sunscreen agent is about 4 wt.% to about 30 wt.% of the total weight of the composition.

8. The composition of claim 7, wherein said sunscreen agent is selected from the group consisting of benzophenone-3, octyl methoxycinnamate, octyl salicylate, homosalate, and mixtures thereof.
- 5 9. The composition of claim 1, wherein said emulsifier is about 0.01 wt.% to about 15 wt.% of the total weight of the composition.
- 10 10. The composition of claim 9, wherein said emulsifier is selected from the group consisting of PVP Eicosene copolymer, sorbitan isostearate, acrylates/C₁₀-C₃₀ alkyl acrylate crosspolymer, PEG-20 sorbitan isostearate, and mixtures thereof.
11. The composition of claim 1, wherein said propellant is a blend of isobutane and propane.
- 15 12. The composition of claim 1, further comprising water.
13. The composition of claim 1, further comprising an emollient.
- 20 14. The composition of claim 13, wherein said emollient is selected from the group consisting of hydroxybenzoate esters, C₁₂-C₁₅ alkyl benzoates, aloe vera, and mixtures thereof.
- 25 15. The composition of claim 1, further comprising a humectant.
4. 16. The composition of claim 15, wherein said humectant is PEG-4.
- 30 17. The composition of claim 1, further comprising titanium dioxide.
18. The composition of claim 1, further comprising a rheological additive.

19. The composition of claim 18, wherein said rheological additive is magnesium aluminum silicate.

20. The composition of claim 1, further comprising a
5 preservative/antioxidant.

21. The composition of claim 20, wherein said
preservative/antioxidant is selected from the group consisting of diazolidinyl
urea, iodopropynyl butylcarbamate, vitamin E, vitamin E acetate, vitamin C,
10 butylated hydroxytoluene, methylparaben, and mixtures thereof.

22. The composition of claim 1, further comprising optional
ingredients selected from the group consisting of a fragrance, colorant,
plant extract, absorbent, waterproofing agent, and mixtures thereof.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/19459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) :A61K 7/42

US CL :424/59

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 424/59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	EP 0,791,353 A1 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 27 August 1999, see entire document.	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
E earlier document published on or after the international filing date	*Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*A* document member of the same patent family
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

23 AUGUST 2000

Date of mailing of the international search report

30 AUG 2000

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Raj Bawa, Ph.D.

Telephone No. (703) 308-2423

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平4-506587

⑬ 公表 平成4年(1992)11月12日

⑭ Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

審査請求有

H 01 L 21/20
21/302

J

9171-4M
7353-4M

予備審査請求有

部門(区分) 7(2)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 薄い絶縁体上シリコン層の製造方法

⑯ 特 願 平2-513813

⑰ 出 願 平2(1990)9月28日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)3月30日

⑲ 国際出願 PCT/US90/05432

⑳ 国際公開番号 WO91/05368

㉑ 国際公開日 平3(1991)4月18日

優先権主張 ㉒ 1989年9月29日 ㉓ 米国(US) ㉔ 414,225

㉕ 発 明 者 ゴッドベリ, デビット ジェー アメリカ合衆国, ワシントン, デイー. シー. 20375-5000, ネイ
バル リサーチ ラボラトリー, コード 6816

㉖ 出 願 人 ア メ リ カ 合 衆 国 アメリカ合衆国, ワシントン, デイー. シー. 20375-5000, ネイ
バル リサーチ ラボラトリー,

㉗ 代 理 人 弁理士 専 経 夫 外1名

㉘ 指 定 国 A T(広域特許), B E(広域特許), C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特
許), F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), S E
(広域特許)

最終頁に続く

要 求 の 範 囲

1. 以下の段階:

1つまたはそれ以上のケイ素基板を選択し;

該1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1
つの上にケイ素とその他のIV族元素との合金からなる
ニッチストップ層を形成し;

該ニッチストップ層の上にケイ素キャップ層を形成
し;

該ケイ素キャップ層を機械的基板に結合し;そして
前記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも
1つおよび前記ニッチストップ層を、前記ケイ素キャ
ップ層の下層部分を除去することなく除去し、それ
により前記ケイ素キャップ層の下層部分を前記機械的基
板上に残し、半導体層を形成する
からなる、半導体構造物が引続き形成される半導体
層を形成する方法。

2. 前記ニッチストップ層がケイ素-スズ合金からなる
請求項1記載の方法。

3. 前記ニッチストップ層がケイ素-鉛合金からなる請
求項1記載の方法。

4. 前記ニッチストップ層がケイ素-ゲルマニウム合金
からなる請求項1記載の方法。

5. 前記ケイ素-ゲルマニウム合金が次式: $Si_{1-x}Ge_x$
($x=0, 1-0, 5$) の組成を有する請求項4記載
の方法。

6. 前記ニッチストップ層を形成する段階がケイ素と
う1つ以上のIV族元素との合金の層を付着させることか
らなる請求項1記載の方法。

7. 前記合金がケイ素-ゲルマニウム合金からなる請求
項6記載の方法。

8. 前記合金がケイ素-スズ合金からなる請求項6記載
の方法。

9. 前記合金がケイ素-鉛合金からなる請求項6記載の
方法。

10. ケイ素キャップ層を機械的基板に結合する前記段階
が以下のその他の段階:

前記ケイ素キャップ層の露出面に二酸化ケイ素の層
を形成し;

前記機械的基板の露出面に二酸化ケイ素の層を形成
し;

上記二酸化ケイ素の両層を接触させ;そして
上記二酸化ケイ素の両層間に結合を形成するために
それらの両層を加熱する
からなる請求項1記載の方法。

11. ケイ素キャップ層を機械的基板に結合する前記段階
が以下の段階:

前記ケイ素キャップ層の露出面に二酸化ケイ素の層
を形成し;

二酸化ケイ素の前記層と前記機械的基板を接触させ;
そして

特表平4-506587(2)

二酸化ケイ素の前記層と前記機械的基板との間に結合を形成するためにそれらを加熱する
からなる請求項1記載の方法。

12. ケイ素キャップ層を機械的基板に結合する前記段階が以下の段階:

前記機械的基板の露出面に二酸化ケイ素の層を形成し;

二酸化ケイ素の前記層と前記ケイ素キャップ層を接触させ;

二酸化ケイ素の前記層と前記ケイ素キャップ層との間に結合を形成するためにそれらを加熱する

からなる請求項1記載の方法。

13. 1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1つおよびニッチストップ層を除去する前記段階が以下の段階:

前記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1つの一部を機械的に除去し;

前記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1つの残部および前記エッチストップ層の一部を選択的エッチング剤で選択的エッチングを行い;そして

前記ニッチストップ層の残部を、該エッチストップ層を選択的に除去する第2のエッチング剤でエッチングを行う

からなる請求項1記載の方法。

14. 前記1つまたはそれ以上の基板が少なくとも第1お

よび第2基板であり、該第1基板が前記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1つであり、前記ニッチストップ層が第1エッチストップ層であり、前記ケイ素キャップ層が第1ケイ素キャップ層であり、そして以下の段階:

前記第2基板の上にケイ素-ゲルマニウム合金からなる追加のエッチストップ層を形成し;

該追加のエッチストップ層の上に追加のケイ素キャップ層を形成し;

前記機械的基板の、前記第1ケイ素基板側とは反対の面に前記第2ケイ素基板を結合し;そして

前記第1および第2ケイ素基板ならびに前記第1および第2の追加エッチストップ層を、前記第1および第2ケイ素キャップ層の下層部分を除去することなく除去し、それにより前記第1および第2ケイ素キャップ層の下層部分を前記機械的基板の露出面上に残し、半導体薄層を形成する

をさらに含む請求項1記載の方法。

15. 前記エッチストップ層を形成する段階が、前記ケイ素層中に埋設されたケイ素-IV族元素合金層を形成するために、ケイ素以外のIV族元素イオンを前記ケイ素層中に埋め込むことからなる請求項1記載の方法。

16. 前記埋設層がケイ素-スズ合金から構成されるように、前記イオンがスズイオンからなる請求項15記載の方法。

明細書

薄い絶縁体上シリコン層の製造方法

発明の背景

本発明は、絶縁体上シリコン構造を製造する方法、及び特にシリコン-ゲルマニウム合金を含む新規なエッチストップ(etch stop)を使用したそのような構造の製造に関する。

背景の説明

超高密度集積回路(VLSI)の現段階において、トランジスタ及び半導体構造の寸法は1マイクロメートル以下に小さくなり、多くの新しい問題に取り組まなければならない。一般に、より大きな分離がデバイス間で必要とされる。CMOSを適用するため、この分離はラッチアップ(latch-up)を防止しなければならない。同時に、この増加された分離は、可能なチップ空間を犠牲にして提供されるべきではない。

絶縁体上シリコン(SOI)技術は、この問題に取り組んだうちの特に見込みがある方法であることが明らかである。絶縁体上シリコン基板は、高速度、耐ラッチアップ性であり、放射透過能が大きいデバイスの製造に使用される。注入された微量元素子による分離(SIMOX)は、現在のところ、シリコンをサファイアに置き換えるために最も十分に研究されたSOIシステムである。

17. 前記埋設層がケイ素-鉛合金から構成されるように、前記イオンが鉛イオンからなる請求項15記載の方法。

18. 前記埋設層がケイ素-ゲルマニウム合金から構成されるように、前記イオンがゲルマニウムイオンからなる請求項15記載の方法。

19. 前記エッチストップ層が第1エッチストップ層であり、そして該エッチストップ層を形成する段階が以下の段階:

前記第1エッチストップ層の上にスペーサー層を形成し;

該スペーサー層の上にケイ素-ゲルマニウム合金からなる第2エッチストップ層を形成し;そして

該第2エッチストップ層の上にケイ素キャップ層を形成する

からなり、そして

前記除去段階が、前記ケイ素キャップ層の下層部分を除去することなく、前記ケイ素基板ならびに前記第1および第2エッチストップ層を除去する、請求項1記載の方法。

20. 前記埋設層がケイ素-ゲルマニウム合金から構成されるように、前記イオンがゲルマニウムイオンからなる請求項19記載の方法。

特表平4-506587 (3)

この技術の一般例実例は、R.J.Lineback, "SOIチップへの埋設酸化物の標準経路(Buried Oxide Marks Route to SOI Chips)", Electronics Week, Oct. 1, 1984, pp.11-12による論文に示されている。

この論文に示されているように、酸素イオンは基板シリコン中に埋設酸化物層を形成するため、基板シリコン中に注入される。その後、注入物は2時間アニール化され、そのため、埋設酸化物上に積たわるシリコン部分は単結晶シリコンとなる。その後、種々の半導体デバイスは単結晶層上に形成される。下張りされた埋設酸化物は、隣接するデバイス及び基板部分の間に分離を提供する。

SI-MOXが見込みのある技術であるにもかかわらず、活性デバイス領域中の注入により発生した逆転転位は、材料の性能を制限する。さらに、粗悪な品質の埋設酸化物は真価のチャネル漏電をもたらす。

SI-MOXの代わりとして、絶縁体上シリコンの結合およびエッチバック(Bond and etch back silicon-on-insulator(BESI))は、埋設酸化物における欠陥および電荷トラッピング状態の少ない、よりきれいな酸化物/シリコンインターフェースの利点を有する。

この材料はシードおよび/またはハンドルウエーハを酸化することにより発生し、2個のウエーハを結合することが引続き行われる。活性デバイス領域は、望ましいフィルム厚さに折り重ね、及びエッチングによりシードウエーハ上に発生する。この技術は600nmのSOI

の製造に直営であるにもかかわらず、エッチストップの存在は500nmまたはそれ以下の呼び厚を持つSOIウエーハを達成するために必須である。

シリコン中へ拡散または注入により配位された大量のドーパされた固溶領域は、有熱なエッチストップを作ると報告されており、そしてこれらの材料から製造されたCMOSデバイスが報告されている。シリコン膜技術はこれらの材料を製造するため同様の技術を使用する。固溶の利用における固有の限定は、固溶がシリコン中でp型ドーパントであるということである。固溶の注入及び拡散の両方はシリコンフィルムの残余のpドーピングを生じる。また、イオン注入およびアニール化による固溶導入は、デバイス領域中、逆転転位の発生を結果として生じる。これは、これらの材料から製造されたデバイスの性能を制限する。

発明の要約

従って、本発明の目的は改善された絶縁体上シリコン(SOI)の製造方法である。

本発明のその他の目的は、最終シリコン層が実質的に均一で欠陥が無い絶縁体上シリコン方法を提供することである。

さらに本発明のその他の目的は、改善された絶縁体上シリコンの製造方法を提供することであり、該方法に於いては最終シリコン層のエッチングは最終シリコン層中の残余のドーパントおよび欠陥を残すことなく、より正

確に制御することができる。

本発明の他の目的は、500nmまたはそれ以下の呼び厚みを持つSOIウエーハを生じることである。

これら、及び本発明の他の目的は、欠陥の無いデバイス領域を持つ薄い絶縁体上シリコン構造を形成する方法で実現される。ストレイドエッチストップ層はシリコン基板上に形成され、該エッチストップ層はシリコン-ゲルマニウム合金からなる。ケイ素キャップ層がストレイドエッチストップ層上に形成された後、ケイ素キャップ層は機械的基板に結合される。最終的に、シリコンキャップ層の基礎となる部分を除去することなく、シリコン基板およびストレイドエッチストップ層は除去され、該ケイ素キャップ層の下部分は薄い半導体層を形成するため機械的基板上に残る。

古い方法に対する本発明の利点は、分子線エビタキシ-または化学蒸着のような技術を使用し、それによって欠陥の混入を最小限にして、エッチストップがウエーハ中で成長することである。

エッチストップ層を生じる代替方法がゲルマニウムのイオン注入によるにもかかわらず、注入段階は必要ではない。さらに、ゲルマニウムがシリコン中で電気的に活性なドーパントでないので、残余p⁺またはn⁺ドーピングが引き続き工程の後に残らない。

本発明の他の目的、特徴及び利点は以下に記載され、請求項に列挙された好ましい実施例の詳細から当業者に

明らかであろう。

図面の簡単な説明

添付の図面に関して考慮するとき以下の詳細を参照することにより、より良く理解されるのと同時に本発明のより完全な評価、及びその付随する利点の多くは容易に得られるだろう。

図1はシードウエーハ(seed wafer)の説明図である。

図2はハンドルウエーハ(handle wafer)の説明図である。

図3は一緒に結合されたシード及びハンドルウエーハの説明図である。

図4は、ラップ仕上げ及び磨きの後の図3の構造の説明図である。

図5は、シリコン-ゲルマニウム合金層に選択的にエッチングした後の図4の構造の説明図である。

図6は好ましい具体例のSOI構造の説明図である。

図7は本発明の第二の具体例の説明図である。

図8は本発明の第二の具体例の結果として得られたSOI構造の説明図である。

図9及び10は本発明の第三の具体例のシード及びハンドルウエーハの説明図である。

図11は、一緒に結合した後の第三の具体例のシード及びハンドルウエーハの説明図である。

図12は、第三の具体例の結果として得られたSOI構造の説明図である。

特表平4-506587 (4)

好ましい具体例の説明

発明の背景で述べた諸問題への解決は、「絶縁上シリコンの結合及びエッチバック (BESOI) 技術」を使用する薄いフィルムシリコンの組立品中のエッチストップとして、成長層 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金ストレインド層 (an as-grown $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy strained layer) を使用することである。

このプロセスにおいて、シリコン基板上にストレインド層ケイ素-マグネシウム合金が、続いて厚さ可変のケイ素キャップが成長する。このキャップはデバイスが組立てられ、続いて結合され、薄くされ、そしてエッチバックされる領域であるので、キャップは欠陥を持たず不純物でないことが重要である。

次に図面について特に図1について説明すると、組み込まれた (incorporated) エッチストップを備えるシリコンシードウェーハは次のように製造される。まず、p又はnドープ化シリコンウェーハ20が標準的なクリーニング操作を用いて清掃される。清掃されたウェーハ20は、次いでエピタキシャルシリコン又はゲルマニウムを成長させ得る系に入れられる。両分子ビームエピタキシー (MBE) 及び化学蒸着 (CVD) は、電位的に可変のエピタキシャル成長手段である。簡単に脱ガスし、ウェーハを成長チャンバに入れ、続いて700~1100℃、より好ましくは750~950℃、そして最も好ましくは800~900℃に加熱することにより、そのシ

リコン酸化物をその場で除去される。酸化物除去はシリコンフラックス中の加熱、又は希ガスイオンの衝撃 (ガンバード) によっても可能である。

シリコン緩衝層22は次いでウェーハ20上で成長する。本発明にとって必要ではないけれども、緩衝層22はピッチング又はホールの無い平滑シリコン表面を得ることを助ける。この緩衝層22は約650℃の温度で、100Å~1µm厚の厚さに成長する。緩衝層22にとって好ましい厚さは300~500Åである。エッチストップ層24は次いで緩衝層22上で成長する。エッチストップ層24は分子ビームエピタキシー又は化学蒸着のような技術によりシードウェーハ中に成長させることができる。これらの成長技術は良く開発されており、シャープなシリコン/合金インターフェースを発生させる。エッチストップ層24は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金 ($x=0.1\sim0.5$) であってよい。より好ましくは $x=0.2\sim0.4$ である。好ましい具体例においてエッチストップ層24は $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 合金であり、緩衝層22上に400~900℃より好ましくは500~800℃で成長させられる。エッチストップ層24の厚さは100~5000Åの範囲である。より好ましい厚さは200~700℃である。エッチストップ層24はケイ素と炭及び鉛のような他の第IV族元素からなる合金で構成されていてもよい。

ケイ素キャップ層26は次いで厚さ200Å~1µm厚さのシリコンゲルマニウム合金上で成長する。ケイ素

キャップ層は、より好ましくは500~800℃で成長する。このエピタキシャルキャップ層26のドーピングタイプ及びドーピング濃度は、組立てられるデバイスにより決定される。この発明でケイ素キャップ層26は10Åの小ささまで成長させ得る。しかしながら、最近の技術で、 $\frac{1}{2}\sim\frac{1}{4}\mu\text{m}$ が実際の限度である。沈着に続いて図1のシードウェーハは室温まで冷却され、成長系から除去される。

図2に示されているバンドルウェーハは、シリコンウェーハ20の表面を熱酸化して SiO_2 の SOI 絶縁層32を生じさせることにより作られる。ウェーハ30上のA(100)フェースは SiO_2 に良好なインターフェースを、そして良好なアニソトロピックエッチ性質を提供する。シードウェーハのエピタキシャル層28もまた酸化されてその上に絶縁層を生じる。シードウェーハ及びバンドルウェーハは次いで図3に示すように互いに表面を重ねられ、そのため絶縁層28及び32が接触して絶縁層29を生じる。一方、図1のシードウェーハ又は図2のバンドルウェーハのどちらかのみが酸化されても図3の絶縁層29が生じる。酸化物層28及び32の厚さは、バンドルウェーハとケイ素キャップ層26間の分離を達成するのに必要とされる厚さに依存して変わり得る。これは SOI 物質から組立てられる最終デバイスに依存するであろう。

表面のシード及びバンドルウェーハのいずれかは無形

特表平4-506587 (5)

である。シードウェーハ及び基板ウェーハは、酸素又は乾燥酸素のどちらかの酸化雰囲気中約700℃よりも高い温度で、接触しているウェーハをアニール化することにより結合される。スチーム中700℃～1000℃での結合は強い結合対を生じるであろう。代わりの結合技術はケニー(Kenny)への米国特許第3,332,137号及びアンティパス(Antypas)への米国特許第3,959,045号に記載されている。

結合対(bonded pair)のSi領域20は今となっては不必要である。その最初の用途はエピタキシャル層28の形成及び維持のためであった。余分なSi領域20は様々な方法の一つにより除去される。例えばそれは単独により機械的に及び/又は化学研磨に続くフッ化水素-硝酸-酢酸(HNA)溶液中でのエッチングにより除去される。HNAの使用は、書籍「Semiconductor Silicon」(1973: (エレクトロケミカル ソサイエティ(Electrochemical Society), プリンセトン(Princeton), ニュージャージー(NJ)), ハフ(Huff)及びバージェス(Burgess)編)に著してある「コントロールド プリファレンシャル エッチング テクノロジー(Controlled Preferential Etching Technology)」という要約中、第326頁にムラオカ(Muraoka et al.)により討論されている。このように大部分の余分なSi領域20は、ケイ素-ゲルマニウム合金エッチストップ層24上に約1～2μmのケイ素を残して除去

され、図4に示されているようにキャップ層26及びバルク領域30は絶縁層23により分離される。絶縁層22が使用されない場合、エッチング及び研磨後に1～2μmのSi層20が残るであろう。研磨後、図4のウェーハは磨削され、そしてストレイン感受性エッチング浴中に置かれる。図4に示されているように絶縁層22を含む残留シリコン(1～2μm)は、ストレイン感受性又は選択エッチング液、例えば水酸化カリウム100g、 $K_2Cr_2O_7$ 4g及び水400ml中のプロパノール100mlからなるものを用いて、低圧酸素コータリエッチングシステム中25℃でエッチングすることにより除去される。

例えば非ドーパ化シリコン層20と絶縁層22は17～20nm/分の速度でエッチングすることを示していた。成長率 $Si_{1-x}Ge_x$ 合金は、17:1よりも良い選択性で1nm/分の速度でエッチングすることを示していた。従って、エッチングがストレインド合金層24の表面に到達した時、かなりのエッチング速度を示す。それは60nmストレインド合金層24でエッチストップ領域24の突破のために約1時間を要する。従って、その時間間隔中、ウェーハはそれがキャップ層26にまでエッチングされる前に選択的エッチングから外されなければならない。

次に図5の構造は、ケイ素-ゲルマニウム合金層24を攻撃し選択的に除去する第ニエッチングを被る。例え

ば第ニエッチングは、比率1:1:4のアンモニア、過酸化水素及び水からなっている。

その後、図6のSOI構造が様々な半導体構造を形成すべく更に加工されるために残る。

示されたエッチング速度及びこのエッチストップ/エッチング酸系の洗滌性は、2μmシリコンの除去と20nmの均一厚さを要する層化プロセスのために効果的である。本発明で使用される種々のエッチングについてもっと詳述するために、その他の結合方法及びその他の機械的基板の代わりに、アバーナセイ(Abernathy et al.)に発行された米国特許第4,601,779号(1986年7月22日)が参考文献として本明細書に組み入れられる。

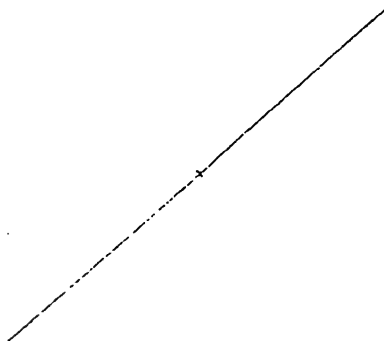


図7に示した第2の実施形態では、SOI・ウェーハは、増加した密度を持つ3次元後戻回路を製造するために積み重ねることができる。第1のシードウェーハは、その上に、絶縁層42、シリコン-ゲルマニウム・エッチストップ層44、次いでシリコンキャップ層46を成長させたSi領域40を包含する。第2のシードウェーハはその上に絶縁層52、シリコン-ゲルマニウム・エッチストップ層54、次いでシリコンキャップ層56を成長させたSi領域50を包含する。基板ウェーハは、シリコンウェーハ60を包含しそれは酸化されてその両側の表面上にSiO₂の絶縁領域61と63を形成する。第1のシードウェーハは基板ウェーハの絶縁領域61に結合しておりそして第2のシードウェーハは基板ウェーハの絶縁領域63に結合している。その構造物を製造するのに使用される工程は、好ましい実施形態で使用されたものと同じものである。異なるのは、第2のシードウェーハの形成とその次の、基板ウェーハの第2の酸化された領域への結合のみである。上述の結合工程が終了した後、図7の構造は、次に、好ましい実施形態の図1-6に関して上述のようにエッチングされて層40、42、44、50、52、54が除去されそしてさらに加工するための図8の構造を残す。

図9に示してあるように、第3の実施形態では、シリコン基板70中へゲルマニウムイオンを埋込することにより、シリコン-ゲルマニウム・エッチストップ層7

特表平4-506587 (6)

2が形成される。埋没したイオンは、シリコンスズまたはシリコン-鉛合金を形成するためにスズまたは鉛であってもよい。ゲルマニウムイオンの使用量は、第1の実施形態で記載したような割合の合金が得られるのに十分な量であるべきであり、そしてゲルマニウムイオン-エネルギーは、所望のエピ層の厚みを得るのに必要な適当な浸透厚みのために選択されるべきである。図10ないし12で示した加工工程は、図1-6中で示して説明したような第1の実施形態のそれらと同様である。従って、これらの加工工程の説明をここでは繰り返さない。

図13に説明してある第4の実施形態では、2個の分離しているエッチストップ層の組み合わせをシリコン基板中に成長せしめることができるだろう。例えば、ホウ素はシリコン基板90中に埋没でき第1のエッチストップ層92を形成し、次にゲルマニウムイオンの埋没により限定されたシリコン-ゲルマニウム合金の第2のエッチストップ層94を形成できるだろう。ホウ素イオンは、シリコン-ゲルマニウムエッチストップ層94の下側に第1のエッチストップ層92を形成するのに十分なエネルギーで埋没されるであろう。ホウ素とゲルマニウムイオンは酸化物層96の形成の前後に埋没してよい。別の方法としては、分離しているエッチストップ層92と94は、二つのエッチストップ層を分離している間層層93と共に、MBEまたはCVDにより配向成長的

(epitaxially)に成長させてもよい。

別の方法としては、一つのエッチストップ層は配向成長的(epitaxially)に成長させそして他のエッチストップ層を埋没してもよく、またはその逆にしてもよい。

二つのエッチストップ層の使用は、そのホウ素エッチストップ層92により、換言すればシリコン層90とエッチストップ層92のエッチング速度の比率により、驚く程の高い選択性をもたらす。また、間層層93とシリコン-ゲルマニウムエッチストップ層94を使用することにより、いかなるホウ素のテール(tail)も最少になるであろう。図13の構造を加工した後、シリコン層90とエッチストップ層92は、アバーナセ(Abernathy)の米国特許第4,601,778号中に示してあるように除去されるであろう。層93と94は、本発明の第1の実施形態中に示して記載してあるようにして除去されるであろう。

ここまで述べたのは、シリコン-ゲルマニウム合金を、ボンダーアンドエッチバック・シリコン-オン-インシュレーター(bond-and-etchback silicon-on-insulator)技術におけるエッチストップとして使用することによる層層・シリコン-オン-インシュレーター・ウェーハ(silicon-on-insulator wafers)の作成方法である。

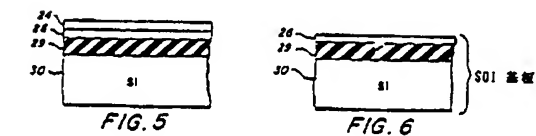
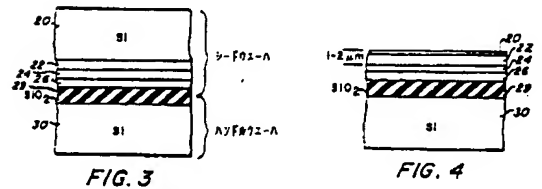
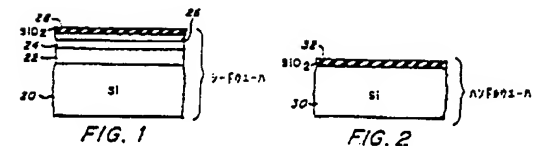
好ましい実施形態で記述したこの工程により、シリコンフィルムは、エッチストップSi_{1-x}Ge_xを利する

ることにより所望する程度に高く成長させることができる。エッチストップは、その材料中に成長し、それによって、エッチストップの埋没が不要なので、欠点のないデバイス領域の成長が可能になる。

ゲルマニウムはシリコン中では電氣的に活性なドーパント(dopant)ではないので、デバイスの性能はイオン化したドーパントからのキャリア分散中心の存在により制限されるものではない。従って、相補デバイスは補償なしに組み立てられる。その上、バックチャンネル(back channel)は、宇宙および防衛技術の現存技術により簡単な方法で放射硬化できる。

この技術の別の用途は、X線マスクとして使用するためのシリコン膜の作製も包含する。

本発明の多数の変更と変形は、上記の教示を考慮に入れば可能である。従って、付属の請求の範囲内で、本発明はここに特定的に記述がなくとも実施できるものとして理解できる。



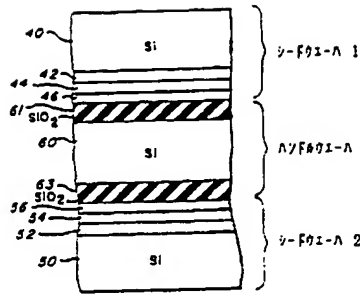


FIG. 7

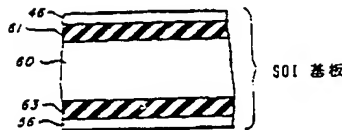


FIG. 8

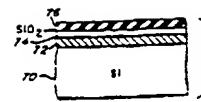


FIG. 9

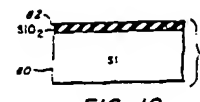


FIG. 10

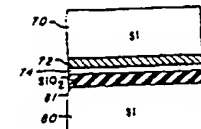


FIG. 11

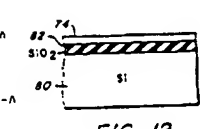


FIG. 12

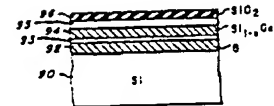


FIG. 13

国际调查报告

International Search Report for PCT/US90/05432

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100)

IPC (31): H01L 21/72

U.S. CL: 437/86

2. FIELD OF SEARCH

3. SUMMARY OF THE INVENTION

4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

5. REFERENCE TO OTHER PUBLICATIONS

6. STATEMENT OF THE INVENTOR

7. ABSTRACT

8. CLAIMS

9. NOTES

10. OTHER INFORMATION

11. SIGNATURE

12. DATE

13. PLACE

14. AGENT

15. ADDRESS

16. TELEPHONE

17. TELETYPE

18. FAX

19. E-MAIL

20. OTHER CONTACT INFORMATION

21. OTHER INFORMATION

22. OTHER INFORMATION

23. OTHER INFORMATION

24. OTHER INFORMATION

25. OTHER INFORMATION

26. OTHER INFORMATION

27. OTHER INFORMATION

28. OTHER INFORMATION

29. OTHER INFORMATION

30. OTHER INFORMATION

31. OTHER INFORMATION

32. OTHER INFORMATION

33. OTHER INFORMATION

34. OTHER INFORMATION

35. OTHER INFORMATION

36. OTHER INFORMATION

37. OTHER INFORMATION

38. OTHER INFORMATION

39. OTHER INFORMATION

40. OTHER INFORMATION

41. OTHER INFORMATION

42. OTHER INFORMATION

43. OTHER INFORMATION

44. OTHER INFORMATION

45. OTHER INFORMATION

46. OTHER INFORMATION

47. OTHER INFORMATION

48. OTHER INFORMATION

49. OTHER INFORMATION

50. OTHER INFORMATION

51. OTHER INFORMATION

52. OTHER INFORMATION

53. OTHER INFORMATION

54. OTHER INFORMATION

55. OTHER INFORMATION

56. OTHER INFORMATION

57. OTHER INFORMATION

58. OTHER INFORMATION

59. OTHER INFORMATION

60. OTHER INFORMATION

61. OTHER INFORMATION

62. OTHER INFORMATION

63. OTHER INFORMATION

64. OTHER INFORMATION

65. OTHER INFORMATION

66. OTHER INFORMATION

67. OTHER INFORMATION

68. OTHER INFORMATION

69. OTHER INFORMATION

70. OTHER INFORMATION

71. OTHER INFORMATION

72. OTHER INFORMATION

73. OTHER INFORMATION

74. OTHER INFORMATION

75. OTHER INFORMATION

76. OTHER INFORMATION

77. OTHER INFORMATION

78. OTHER INFORMATION

79. OTHER INFORMATION

80. OTHER INFORMATION

81. OTHER INFORMATION

82. OTHER INFORMATION

83. OTHER INFORMATION

84. OTHER INFORMATION

85. OTHER INFORMATION

86. OTHER INFORMATION

87. OTHER INFORMATION

88. OTHER INFORMATION

89. OTHER INFORMATION

90. OTHER INFORMATION

91. OTHER INFORMATION

92. OTHER INFORMATION

93. OTHER INFORMATION

94. OTHER INFORMATION

95. OTHER INFORMATION

96. OTHER INFORMATION

97. OTHER INFORMATION

98. OTHER INFORMATION

99. OTHER INFORMATION

100. OTHER INFORMATION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT FOR PCT/US90/05432

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100)

IPC (31): H01L 21/72

U.S. CL: 437/86

2. FIELD OF SEARCH

3. SUMMARY OF THE INVENTION

4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

5. REFERENCE TO OTHER PUBLICATIONS

6. STATEMENT OF THE INVENTOR

7. ABSTRACT

8. CLAIMS

9. NOTES

10. OTHER INFORMATION

11. SIGNATURE

12. DATE

13. PLACE

14. AGENT

15. ADDRESS

16. TELEPHONE

17. TELETYPE

18. FAX

19. E-MAIL

20. OTHER CONTACT INFORMATION

21. OTHER INFORMATION

22. OTHER INFORMATION

23. OTHER INFORMATION

24. OTHER INFORMATION

25. OTHER INFORMATION

26. OTHER INFORMATION

27. OTHER INFORMATION

28. OTHER INFORMATION

29. OTHER INFORMATION

30. OTHER INFORMATION

31. OTHER INFORMATION

32. OTHER INFORMATION

33. OTHER INFORMATION

34. OTHER INFORMATION

35. OTHER INFORMATION

36. OTHER INFORMATION

37. OTHER INFORMATION

38. OTHER INFORMATION

39. OTHER INFORMATION

40. OTHER INFORMATION

41. OTHER INFORMATION

42. OTHER INFORMATION

43. OTHER INFORMATION

44. OTHER INFORMATION

45. OTHER INFORMATION

46. OTHER INFORMATION

47. OTHER INFORMATION

48. OTHER INFORMATION

49. OTHER INFORMATION

50. OTHER INFORMATION

51. OTHER INFORMATION

52. OTHER INFORMATION

53. OTHER INFORMATION

54. OTHER INFORMATION

55. OTHER INFORMATION

56. OTHER INFORMATION

57. OTHER INFORMATION

58. OTHER INFORMATION

59. OTHER INFORMATION

60. OTHER INFORMATION

61. OTHER INFORMATION

62. OTHER INFORMATION

63. OTHER INFORMATION

64. OTHER INFORMATION

65. OTHER INFORMATION

66. OTHER INFORMATION

67. OTHER INFORMATION

68. OTHER INFORMATION

69. OTHER INFORMATION

70. OTHER INFORMATION

71. OTHER INFORMATION

72. OTHER INFORMATION

73. OTHER INFORMATION

74. OTHER INFORMATION

75. OTHER INFORMATION

76. OTHER INFORMATION

77. OTHER INFORMATION

78. OTHER INFORMATION

79. OTHER INFORMATION

80. OTHER INFORMATION

81. OTHER INFORMATION

82. OTHER INFORMATION

83. OTHER INFORMATION

84. OTHER INFORMATION

85. OTHER INFORMATION

86. OTHER INFORMATION

87. OTHER INFORMATION

88. OTHER INFORMATION

89. OTHER INFORMATION

90. OTHER INFORMATION

91. OTHER INFORMATION

92. OTHER INFORMATION

93. OTHER INFORMATION

94. OTHER INFORMATION

95. OTHER INFORMATION

96. OTHER INFORMATION

97. OTHER INFORMATION

98. OTHER INFORMATION

99. OTHER INFORMATION

100. OTHER INFORMATION

特表平4-506587 (B)

第1頁の続き

@発 明 者 ヒューズ, ハロルド エル.

アメリカ合衆国, ワシントン, デイー. シー. 20375-5000, ネイ
バル リサーチ ラボラトリー, コード 6816

@発 明 者 クブ, フランシス ジェー

アメリカ合衆国, ワシントン, デイー. シー. 20375-5000, ネイ
バル リサーチ ラボラトリー, コード 6813

第1頁の続き

④発 明 者 ヒューズ, ハロルド エル.

アメリカ合衆国, ワシントン, デイー. シー. 20375-5000, ネイ
バル リサーチ ラボラトリー, コード 6816

④発 明 者 クブ, フランシス ジェー

アメリカ合衆国, ワシントン, デイー. シー. 20375-5000, ネイ
バル リサーチ ラボラトリー, コード 6813